

**DE 1 168 588 (Summary)**

DE 1 168 588 discloses a process for the production of organophilic oxide pigments, hydroxide pigments and chromate pigments. For the production an aqueous suspension of the pigment is treated at a temperature between 40 and 70 °C with an 1 to 4% aqueous solution of an alkali salt of an alkyl, aryl or alkylaryl sulfonic acid. Thereafter the pigment is separated from the mixture by adjusting the pH value to about 5 and dried at a temperature between 60 and 100°C.

Suitable starting materials for the process are newly produced oxide pigments such as titanium dioxide, iron oxide, chrom oxide green, bauxite red, alumina etc..

**DE 542 803 (Summary)**

DE 542 803 describes the use of sulfonic acids of aromatic compounds with a high wetting power and the salts thereof as additive during the production or refinement of inorganic or organic pigments or coating colourings. The use of the sulfonic acids leads to a narrow distribution of the pigments.

Suitable sulfonic acids are multinuclear aromatic or hydroaromatic sulfonic acids having side chains optionally open or closed, such as naphthalene sulfonic acid or other alkyl, aryl or alkylaryl derivatives.



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 168 588

Internat. Kl.: C 09 c

Deutsche Kl.: 22 f - 10

Nummer: 1 168 588

Aktenzeichen: C 19072 IV a / 22 f

Anmeldetag: 27. Mai 1959

Auslegungstag: 23. April 1964

## 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organophilen Oxyd-, Hydroxyd- und Chromatpigmenten.

Es ist bekannt, daß es im Falle der in der Lackindustrie verwendeten Pigmente, so z. B. auch im Falle von Oxyd-, Hydroxyd- und Chromatpigmenten sehr wesentlich ist, daß die Oberfläche des Pigments von apolaren oder nur wenig polaren Flüssigkeiten leicht benetzt wird. Das kann durch die sogenannte Organophilisierung des Pigments erreicht werden, d. h. durch Erzeugung einer Schicht an der Oberfläche des Pigments, die für die Oberfläche eine dauerhafte Lipophilität sichert.

Zur Behandlung des Pigments ist das in der deutschen Patentschrift 427 870 beschriebene Verfahren bekannt, nach welchem die ursprüngliche Dispersität des Pigments dadurch aufrechterhalten wird, daß man die Pigmente mit aus entsprechenden alkalischen Harzlösungen oder Seifenlösungen durch Ansäuern ausgeschiedenen Fettsäuren oder Harzen bzw. Harzsäuren behandelt, wodurch auf der Oberfläche der Pigmentpartikel eine Schutzschicht ausgebildet wird, die während des Trocknens die Aggregation der Partikel verhindert, und sich später in dem organischen Medium löst.

Im Falle von oxydischen Pigmenten kann aber dieses Verfahren nicht vorteilhaft angewendet werden, da sich durch die Ausfällung aus der alkalischen Lösung bzw. Emulsion oder Suspension des Harzes oder der Fettsäure ein verhältnismäßig grober Überzug an der Oberfläche der Partikel bzw. zwischen den Partikeln ausbildet, der sich später im organischen Medium löst. Diese Schicht sichert also nur eine mechanische Schutzwirkung während des Trocknens, organophilisiert aber nicht dauerhaft.

Es wurde gefunden, daß obige Nachteile vermieden werden, wenn man die wäßrige Suspension der fraglichen Pigmente bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise von 40 bis 70° C, mit einer ebenfalls erwärmten, vorzugsweise auf 70 bis 80° C gebrachten, 1 bis 4%igen wäßrigen Lösung eines Alkalisalzes von Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfosäuren vermischt, wobei von diesem Salz 0,5 bis 5% berechnet auf das Trockengewicht des Pigments angewendet werden, worauf man das Pigment nach Ansäuern der Mischung auf einen  $p_H$ -Wert von etwa 5 von der wäßrigen Phase trennt, bei 60 bis 100° C trocknet und erforderlichenfalls desintegriert. Die auf diese Weise erhaltenen organophilen Pigmente können in organischen Lösungsmitteln und Lacken in einfacher Weise zu stabilen Suspensionen hoher Dispersität aufgearbeitet werden.

### Verfahren zur Herstellung von organophilen Oxyd-, Hydroxyd- und Chromatpigmenten

## Anmelder:

Lajos Csonka,  
Ferenc Horkay,  
Dr. Ferenc Szanto,  
Janos Szerecz,  
Dr. jur. Jenő Gönczy, Budapest

## Vertreter:

Dr. G. W. Lotterhos  
und Dr.-Ing. H. W. Lotterhos, Patentanwälte,  
Frankfurt/M., Annastr. 19

## Als Erfinder benannt:

Lajos Csonka,  
Ferenc Horkay,  
Dr. Ferenc Szanto,  
Janos Szerecz,  
Dr. jur. Jenő Gönczy, Budapest

## Beanspruchte Priorität:

Ungarn vom 15. Januar 1959 (C I - 96)

## 2

Zum Organophilisieren der Pigmente sind die wasserlöslichen und elektrolytisch gut dissoziierenden Alkali- oder vorzugsweise die Ammoniumsalze der Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfosäuren geeignet. Diese Verbindungen liefern in wäßriger Lösung asymmetrisch polare Anionen.

Als Ausgangsstoffe des Verfahrens gemäß der Erfindung sind zweckmäßig frisch niedergeschlagene oder pyrogen hergestellte Oxyd- oder Oxyd-hydroxyd-pigmente, wie z. B. Titandioxyd, rotes und gelbes Eisenoxyd, Chromoxydgrün, Bauxitrot, Aluminiumoxyd usw., ferner Chromatpigmente, wie z. B. Zinkchromat, Bleichromat, basisches Bleichromat anzuwenden. Diese Pigmente besitzen in wäßriger Suspension eine positive Oberflächenladung und treten mit den nach der Erfindung zu verwendenden bestimmten anionaktiven Organophilisierungsmitteln in Ionenaustauschreaktion ein. Die Oberflächenbindung der adsorbierten, asymmetrisch polaren Ionen wird mittels der nachträglichen Ansäuerung, ferner durch die der Filtrierung nachfolgenden Trocknung irre-

versibel gestaltet, wodurch eine an der Oberfläche der Pigmente fixierte organophile Schicht entsteht. Dadurch weisen selbst die trockenen Pigmentkörner gute organophile Eigenschaften auf.

Für Chromatpigmente kann die optimale Menge der organophilisierenden Substanz durch Vorversuche bestimmt werden. Diese Menge ist von der Natur und dem Dispersitätsgrad des jeweiligen Pigments abhängig. Sie liegt etwa zwischen 0,5 und 5% des Pigmenttrockengewichts. Man verfährt derart, daß man eine Serie von Proben von Pigmentsuspensionen herstellt, in dem man gleiche Pigmentmengen in gleichen Wassermengen suspendiert. Diese Proben werden mit ansteigenden Mengen der in Wasser gelösten Sulfosäuresalze versetzt. Die einzelnen Proben werden gut durchgeschüttelt und nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Sedimentvolumina bestimmt. Diejenige Menge, mit welcher das größte Sedimentvolumen entsteht, stellt das Optimum dar. Wenn das betreffende Chromatpigment mit der hierdurch ermittelten Menge der organophilisierenden Substanz behandelt wird, so weist es die besten organophilen Eigenschaften auf und kann am leichtesten, in feinsten Dispersion, in organische Grundstoffe einverleibt werden, worin es nicht absitzende, stabile Suspensionen bildet.

Beim Organophilisieren verfährt man zweckmäßig derart, daß in 100 Teilen Wasser etwa 10 bis 50 Teile des Pigments suspendiert und die Suspension bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 40 bis 70° C mit einer ebenfalls warmen, vorzugsweise 70 bis 80° C warmen, 1- bis 4%igen wäßrigen Lösung der organophilisierenden Substanz vermischt wird. Man verwendet, auf Grund der Vorversuche, 0,5 bis 5% der Substanz, auf das Trockengewicht des Pigments berechnet. Das sich ausscheidende Pigment wird dann vom Wasser getrennt, bei 60 bis 100° C getrocknet und im Bedarfsfall desintegriert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Hilfe der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

500 g Titandioxyd werden in 2 l Wasser bei 60° C suspendiert und hierzu unter Rühren 1 l einer wäßrigen, 1%igen Lösung des Natriumsalzes der Dodecylsulfonsäure hinzugefügt. Hierauf wird die Lösung unter Weiterführen, mit Salzsäure auf  $p_H = 5$  eingestellt. Es bildet sich dann ein gut filtrierbarer Niederschlag, welcher filtriert, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen, bei 80 bis 100° C getrocknet und schließlich in einem Kollergang desintegriert wird. Das erhaltene Pigment wird auf einer Dreiwalzenmühle einmal vermahlen und ergibt eine Emailfarbe, welche auch nach einem Jahr bodensatzfrei ist. Einem Zyklus von Wetterfestigkeitsproben unterworfen, erweist sich ihre Stabilitätszeit als dreifach gegenüber einem Email, welches aus dem unbehandelten Pigment hergestellt wurde. Auch die Auftragbarkeit ist besser, der Glanz höher und die Emailoberfläche weist auch nach längerer Zeit keine »kreidigen« Flecke auf.

#### Beispiel 2

Durch Vorversuche wurde ermittelt, daß ein Bleichromatpigment in wäßriger Suspension mit einem 1%igen Zusatz von isopropyl-naphthalinsulfonsäurem Ammonium das größte Sedimentvolumen ergibt. 500 g Bleichromat werden in 2 l Wasser suspendiert

und unter Rühren bei 65 bis 70° C mit 500 g einer 1%igen Lösung von isopropyl-naphthalinsulfonsäurem Ammonium versetzt. Das hellgelbe Pigment nimmt hierauf einen orangegelben Farbton an. Die Pigmentsuspension wird mittels Salzsäure auf  $p_H = 5$  gebracht, worauf sich die ursprüngliche chromgelbe Farbe wieder einstellt. Das ausgeschiedene Pigment wird filtriert, einmal mit Wasser gewaschen, bei 60 bis 100° C wasserfrei getrocknet und in einem Kollergang homogenisiert.

Der Vorteil der isopropyl-naphthalinsulfonsäuren Ammoniumsalze gegenüber den entsprechenden Natriumsalzen besteht darin, daß sich die Originalfarbe des Pigments beim Ansäuern vollständig wieder einstellt. Das entstehende  $NH_4Cl$  wird beim Trocknen abgetrieben.

Ähnlich können organophile Pigmente aus Zinkchromat, Zinktetroxychromat, Bariumchromat und Strontiumchromat hergestellt werden.

#### Beispiel 3

Durch Vorversuche wurde ermittelt, daß ein Zinkchromatpigment in wäßriger Suspension mit einem 1%igen Zusatz von benzolsulfosaurem Kalium das größte Sedimentvolumen ergibt. 500 g Zinkchromat werden in 2 l Wasser suspendiert und unter Rühren bei 65 bis 70° C mit 500 g einer 1%igen Lösung von benzolsulfosaurem Kalium versetzt. Das hellgelbe Pigment nimmt hierauf einen orangegelben Farbton an. Die Pigmentsuspension wird mittels Salzsäure auf  $p_H = 5$  eingestellt, worauf sich die ursprüngliche chromgelbe Farbe wieder einstellt. Das ausgeschiedene Pigment wird filtriert, einmal mit Wasser gewaschen, bei 60 bis 100° C wasserfrei getrocknet und in einem Kollergang homogenisiert.

Auch mit dieser Methode können organophile Pigmente aus Zinkchromat, Bariumchromat und Strontiumchromat hergestellt werden.

Die nach Beispiel 1 oder 2 hergestellten organophilen Pigmente können in apolaren oder schwach polaren organischen Medien und mit Bindemitteln, wie Öllacken, Epoxystemen, Alkyharzen, gut verwendet werden. Die nach Beispiel 3 hergestellten organophilen Pigmente können in organischen Lösungsmitteln polaren Charakters, wie z. B. Alkoholen, Ketonen und Estern, und mit Lackbindemitteln, wie Nitrozellulose, Spritlack, Aminoplastalkyldharz, Aminoplastepoxydharz, Phenoplast-Epoxydharz bzw. deren Gemischen, gut genetzt bzw. darin suspendiert werden.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von organophilen Oxyd-, Hydroxyd- und Chromatpigmenten durch Behandlung mit anionaktiven oberflächenaktiven Verbindungen und Ansäuern, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment in Wasser suspendiert, die Suspension bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise von 40 bis 70° C mit einer ebenfalls erwärmten, vorzugsweise auf 70 bis 80° C gebrachten, 1 bis 4%igen wäßrigen Lösung eines Alkalisalzes von Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfosäuren vermischt, wobei von diesem Salz 0,5 bis 5% berechnet auf das Trockengewicht des Pigments angewendet werden, worauf man die Mischung durch Ansäuern auf einen  $p_H$ -Wert von etwa 5 bringt und das sich ausscheidende Pigment von der wäßrigen Phase trennt, bei 60 bis

versibel gestaltet, wodurch eine an der Oberfläche der Pigmente fixierte organophile Schicht entsteht. Dadurch weisen selbst die trockenen Pigmentkörnchen gute organophile Eigenschaften auf.

Für Chromatpigmente kann die optimale Menge der organophilisierenden Substanz durch Vorversuche bestimmt werden. Diese Menge ist von der Natur und dem Dispersitätsgrad des jeweiligen Pigments abhängig. Sie liegt etwa zwischen 0,5 und 5% des Pigmenttrockengewichts. Man verfährt derart, daß man eine Serie von Proben von Pigmentsuspensionen herstellt, in dem man gleiche Pigmentmengen in gleichen Wassermengen suspendiert. Diese Proben werden mit ansteigenden Mengen der in Wasser gelösten Sulfosäuresalze versetzt. Die einzelnen Proben werden gut durchgeschüttelt und nach Ablauf einer bestimmten Zeit die Sedimentvolumina bestimmt. Diejenige Menge, mit welcher das größte Sedimentvolumen entsteht, stellt das Optimum dar. Wenn das betreffende Chromatpigment mit der hierdurch ermittelten Menge der organophilisierenden Substanz behandelt wird, so weist es die besten organophilen Eigenschaften auf und kann am leichtesten, in feinsten Dispersion, in organische Grundstoffe einverleibt werden, worin es nicht absitzende, stabile Suspensionen bildet.

Beim Organophilisieren verfährt man zweckmäßig derart, daß in 100 Teilen Wasser etwa 10 bis 50 Teile des Pigments suspendiert und die Suspension bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise bei 40 bis 70° C mit einer ebenfalls warmen, vorzugsweise 70 bis 80° C warmen, 1- bis 4%igen wäßrigen Lösung der organophilisierenden Substanz vermischt wird. Man verwendet, auf Grund der Vorversuche, 0,5 bis 5% der Substanz, auf das Trockengewicht des Pigments berechnet. Das sich ausscheidende Pigment wird dann vom Wasser getrennt, bei 60 bis 100° C getrocknet und im Bedarfsfall desintegriert.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird mit Hilfe der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

500 g Titandioxyd werden in 2 l Wasser bei 60° C suspendiert und hierzu unter Rühren 1 l einer wäßrigen, 1%igen Lösung des Natriumsalzes der Dodecylsulfonsäure hinzugefügt. Hierauf wird die Lösung unter Weitermischen, mit Salzsäure auf  $p_H = 5$  eingestellt. Es bildet sich dann ein gut filtrierbarer Niederschlag, welcher filtriert, gegebenenfalls mit Wasser gewaschen, bei 80 bis 100° C getrocknet und schließlich in einem Kollergang desintegriert wird. Das erhaltene Pigment wird auf einer Dreiwalzenmühle einmal vermahlen und ergibt eine Emailfarbe, welche auch nach einem Jahr bodensatzfrei ist. Einem Zyklus von Wetterfestigkeitsproben unterworfen, erweist sich ihre Stabilitätszeit als dreifach gegenüber einem Email, welches aus dem unbehandelten Pigment hergestellt wurde. Auch die Auftragbarkeit ist besser, der Glanz höher und die Emailoberfläche weist auch nach längerer Zeit keine »kreidigen« Flecke auf.

#### Beispiel 2

Durch Vorversuche wurde ermittelt, daß ein Bleichromatpigment in wäßriger Suspension mit einem 1%igen Zusatz von isopropyl-naphthalinsulfonsäurem Ammonium das größte Sedimentvolumen ergibt. 500 g Bleichromat werden in 2 l Wasser suspendiert

und unter Rühren bei 65 bis 70° C mit 500 g einer 1%igen Lösung von isopropyl-naphthalinsulfonsäurem Ammonium versetzt. Das hellgelbe Pigment nimmt hierauf einen orangegelben Farbton an. Die Pigmentsuspension wird mittels Salzsäure auf  $p_H = 5$  gebracht, worauf sich die ursprüngliche chromgelbe Farbe wieder einstellt. Das ausgeschiedene Pigment wird filtriert, einmal mit Wasser gewaschen, bei 60 bis 100° C wasserfrei getrocknet und in einem Kollergang homogenisiert.

Der Vorteil der isopropyl-naphthalinsulfonsäuren Ammoniumsalze gegenüber den entsprechenden Natriumsalzen besteht darin, daß sich die Originalfarbe des Pigments beim Ansäuern vollständig wieder einstellt. Das entstehende  $NH_4Cl$  wird beim Trocknen abgetrieben.

Ähnlich können organophile Pigmente aus Zinkchromat, Zinktetroxychromat, Bariumchromat und Strontiumchromat hergestellt werden.

#### Beispiel 3

Durch Vorversuche wurde ermittelt, daß ein Zinkchromatpigment in wäßriger Suspension mit einem 1%igen Zusatz von benzolsulfonsäurem Kalium das größte Sedimentvolumen ergibt. 500 g Zinkchromat werden in 2 l Wasser suspendiert und unter Rühren bei 65 bis 70° C mit 500 g einer 1%igen Lösung von benzolsulfonsäurem Kalium versetzt. Das hellgelbe Pigment nimmt hierauf einen orangegelben Farbton an. Die Pigmentsuspension wird mittels Salzsäure auf  $p_H = 5$  eingestellt, worauf sich die ursprüngliche chromgelbe Farbe wieder einstellt. Das ausgeschiedene Pigment wird filtriert, einmal mit Wasser gewaschen, bei 60 bis 100° C wasserfrei getrocknet und in einem Kollergang homogenisiert.

Auch mit dieser Methode können organophile Pigmente aus Zinkchromat, Bariumchromat und Strontiumchromat hergestellt werden.

Die nach Beispiel 1 oder 2 hergestellten organophilen Pigmente können in apolaren oder schwach polaren organischen Medien und mit Bindemitteln, wie Öllacken, Epoxystemen, Alkyharzen, gut verwendet werden. Die nach Beispiel 3 hergestellten organophilen Pigmente können in organischen Lösungsmitteln polaren Charakters, wie z. B. Alkoholen, Ketonen und Estern, und mit Lackbindemitteln, wie Nitrozellulose, Spritlack, Aminoplastalkyldharz, Aminoplastepoxydharz, Phenoplast-Epoxydharz bzw. deren Gemischen, gut genetzt bzw. darin suspendiert werden.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von organophilen Oxyd-, Hydroxyd- und Chromatpigmenten durch Behandlung mit anionaktiven oberflächenaktiven Verbindungen und Ansäuern, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment in Wasser suspendiert, die Suspension bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise von 40 bis 70° C mit einer ebenfalls erwärmten, vorzugsweise auf 70 bis 80° C gebrachten, 1 bis 4%igen wäßrigen Lösung eines Alkalisalzes von Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylsulfosäuren vermischt, wobei von diesem Salz 0,5 bis 5%, berechnet auf das Trockengewicht des Pigments angewendet werden, worauf man die Mischung durch Ansäuern auf einen  $p_H$ -Wert von etwa 5 bringt und das sich ausscheidende Pigment von der wäßrigen Phase trennt, bei 60 bis